

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/937011

REC'D 10 MAY 2000

WIPO PCT



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

EP 00/2009

Bescheinigung

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

„Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Salzschnitten
sowie deren Verwendung“

am 24. März 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung, von denen die Beschreibung, die Patentansprüche und 1 Blatt Zeichnung am 24. März 1999 und die Seite 6 der Beschreibung am 2. September 1999 eingegangen sind.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 01 G, C 01 F und C 09 K der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 21. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nietzsch

Aktenzeichen: 199 13 190.2

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt

**Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von
Salzschmelzen sowie deren Verwendung**

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen sowie deren Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen und deren Mischungen mittels eines Rohrreaktors und eines kontinuierlichen Rührreaktors, in dem die Edukte aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über Säulen oder Kolonnen zur Aufreinigung geleitet werden.

10 Schmelzen von Salzen wie z.B. NaAlCl_4 haben verschiedene Einsatzgebiete. Salzschmelzen können als Speichermedium in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden
15 Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in Primärbatterien, wie in GB 2046506 beschrieben, eingesetzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit dieser Salze ist in wiederaufladbaren Natriumbatterien. Die Salze werden in Batterien eingesetzt, die Betriebstemperaturen zwischen 130°C und 200°C haben (K.M. Abraham, D. M. Pasquariello, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1189-
20 1190, (1990)).

25 In DE 3419279 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, in der die Kathodenmatrix mit einem Natrium-Aluminiumhalogenid-Salzschmelzelektrolyt imprägniert ist.

30 Ein relativ neues Einsatzgebiet ist die "ZEBRA-Batterie". Diese Hochtemperatur-Zelle besteht aus einer Elektrode aus flüssigem Natrium, einem beta Aluminium Elektrolyten und einer Elektrode aus Übergangsmetallchlorid in NaAlCl_4 -Schmelze (B. Cleaver, V.S. Sharivker, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 3409-3413, (1995)).

35 In DE 3718920 wird die Herstellung von Salzschmelzen über die Zugabe eines reinen Metalls und eines Alkalimetallhalogenids zur Schmelze beschrieben. Die Reaktionszelle wird oberhalb des Schmelzpunktes der Salzschmelze betrieben. Das Alkalimetallhalogenid ist in dem Ausführungsbeispiel NaCl , das

schmelzflüssige Alkalimetall Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid. Aufgrund des Einsatzes von reinem Natrium müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, getroffen werden. Die Reaktionen müssen in separaten Zellen ablaufen, da eine Vergiftung des Separators durch das gebildete Nebenprodukt AlHal_3 verhindert werden muß.

Bisher bekannte Herstellverfahren für Salzschnmelzen arbeiten sämtlich chargenweise. Eine Ansatzfahrweise besitzt gegenüber einem kontinuierlichen Herstellverfahren einige gravierende Nachteile. Bei einem Chargenwechsel muß die Apparatur geöffnet werden. Dabei kann das Produkt durch den Sauerstoff der Umgebungsluft, Wasser und Staub verunreinigt werden. Durch den Chargenwechsel kommt es zu Standzeiten der Anlage und damit zu einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute. Für ein effektives diskontinuierliches Verfahren muß mit großen Apparaturen gearbeitet werden. Der Einfahrprozeß benötigt entsprechend mehr Energie und Zeit. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere beim Anfahren der Anlagen Verunreinigungen in den Prozeß eingeschleust werden. In FR 2168912 wird ein aufwendiges Reinigungsverfahren für Alkalihalogenaluminat dargestellt. Der 2-stufige Reinigungsprozeß setzt sich aus einer Sauerstoffbehandlung zum Abbau der organischen Verunreinigungen und einer Aluminiumbehandlung zur Fällung von Eisen und Schwermetallen zusammen. Die Aluminiumbehandlung muß unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Alkalihalogenaluminat wird die Reaktion von entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im geschlossenen Rohr beschrieben (Friedmann, Taube, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236-2243, (1950)). Es wurde bei diesem Verfahren ein Druckanstieg auf bis zu 6-7 Atmosphären festgestellt, was zu Problemen führt (FR 2168912). Die Apparaturen müssen mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet werden.

Für die kontinuierliche Verarbeitung der Salze kommen grundsätzlich Rohrreaktoren und kontinuierliche Rührreaktoren in Frage.

Rohrreaktoren sind ideale Reaktoren für die kontinuierliche Verarbeitung flüssiger Medien. Hier ist die Verweilzeitverteilung sehr eng, so daß alle Teilchen mit annähernd der gleichen Verweilzeit behaftet sind und damit eine sehr enge Qualitätsverteilung erzeugt wird. Durch ein hohes Oberflächen/Volumen Verhältnis und eine turbulente Strömung ist ein Rohrreaktor gut für Wärmeübertragung geeignet. Für eine Anwendung auf einen Feststoff fehlt jedoch die Voraussetzung der Fließfähigkeit. Zudem ist die Wärmeübertragung zur Aufschmelzung eines Salzgemisches wegen der schlechten Wärmeleitung der granularen Edukte sehr schlecht, was zu sehr langen Verweilzeiten führt.

Eine andere Möglichkeit der kontinuierlichen Reaktionsführung stellt der kontinuierliche Rührreaktor dar. Hier können die granulierten Edukte der gerührten Schmelze zudosiert werden. Dadurch wird ein konvektiver Wärmeübergang ermöglicht, der die Erwärmung der Edukte deutlich beschleunigt. Insbesondere, wenn sublimierende Salze als Edukte verwendet werden sollen, ist eine Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur erforderlich, um einen Überdruck im System zu vermeiden. Ein gravierender Nachteil des kontinuierlichen Rührreaktors ist die Verweilzeitverteilung. Diese bewirkt, daß im Produktablauf immer ein deutlicher Anteil nicht umgesetzter Edukte enthalten ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung reiner Salzschnmelzen zur Verfügung zu stellen, das die nachteiligen Umgebungseinflüsse ausschließt, den Energiebedarf minimiert und eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht. Aufgabe ist es auch, große Mengen von Salzschnmelzen in kürzester Zeit zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel

MDX_4 (I)

worin

5	M	Li, Na, K, Rb, Cs
	D	Al, Ga, In, Tl
	X	F, Cl, Br, I

10 bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren
Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei
der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der
Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der
Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone
hineinreicht.

15 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung
von Salzschnmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel
(I) durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel DX_3 (II) mit
einem Alkalisalz der Formel MX (III) in der oben genannten
20 Vorrichtung.

Die Verfahrensprodukte sind für die Verwendung als
Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, als Speichermedium
in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in
25 Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle,
zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden
Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in wiederaufladbaren
Natriumbatterien und Primärbatterien geeignet.

30 Überraschend wurde gefunden, daß durch eine geeignete
Kombination aus kontinuierlichem Rührreaktor und mehreren
Rohrreaktoren eine Salzschnmelze gewünschter Qualität kontinuierlich
erzeugt werden kann.

Für das Verfahren können alle dem Fachmann geeignet
35 erscheinenden kontinuierlich arbeitenden und beheizbaren
Rührreaktoren verwendet werden. Für die Rühraufgabe können alle

geeigneten Rührer, wie Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, oder Blatt-Rührer, verwendet werden. Durch das Rührwerk soll ein guter Wärmeübergang zwischen Reaktorwand und Salz bzw. Schmelze ermöglicht werden.

5

Üblicherweise bestehen Rührreaktoren aus Stahl. Durch die aggressiven Salzschnmelzen kann dieses Material korrosiv angegriffen werden.

10

Es wurde gefunden, daß in Rührreaktoren, deren wesentlichen Bauteile aus Nickellegierungen hergestellt sind, für die Verarbeitung von Salzen und deren Schmelzen besonders geeignet sind. Durch die relativ geringe mechanische Beanspruchung des Reaktormantels kann auch Nickel als Behältermaterial verwendet werden. Ebenso können Reaktoren aus Glas eingesetzt werden. Es wurde weiterhin gefunden, daß die mit den Salzen bzw. deren Schmelzen in Berührung kommenden Metallteile des Rührkessels gegen korrosive und abrasive Schädigungen geschützt werden können, durch Oberflächenbeschichtungen mit dem Fachmann bekannten Materialien wie PTFE/PFA, Emaille oder keramische Materialien.

15

20

Für die Verbesserung des Wirkungsgrades des Rührreaktors ist es erforderlich, daß kein Feststoff in den Überlauf des Reaktors gelangt. Überraschend wurde gefunden, daß die Realisierung dieser Aufgabe durch eine Beruhigungszone im Reaktor erfolgen kann. Diese Beruhigungszone ist so gestaltet, daß sie einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die so groß bemessen ist, daß der Feststoff im aufströmenden Gemisch sedimentieren kann.

25

30

An den nachgeschalteten beheizbaren Rohrreaktor werden ähnliche Materialanforderungen gestellt, wie an den Rührreaktor. Geeignet sind neben Stahl, Nickel und Nickellegierungen auch mit PTFE/PFA, Emaille oder keramischen Materialien beschichtete Stahlreaktoren.

35

Ein wesentlicher Vorteil liegt in der Kombination von Rührreaktor mit Rohrreaktor. Im nachgeschalteten Rohrreaktor kann eine höhere Temperatur eingestellt werden. Das führt dazu, daß nicht gelöstes

Alkalisalz bei den höheren Temperaturen in endlicher Verweilzeit in der Schmelze gelöst wird und abreagiert.

5 Die Umsetzung im Rührreaktor und Rohrreaktor kann in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO₂, Edelgase) bei vermindertem Druck, Normaldruck aber auch bei Überdruck bei Temperaturen von 50°C bis 800°C (bei Normaldruck) durchgeführt werden. Beim Arbeiten unter Überdruck oder vermindertem Druck verschieben sich die
10 Schmelzpunkte der Salze entsprechend.

Die Verarbeitung sollte unterhalb der Sublimationstemperatur der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Bevorzugt wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, da die Löslichkeit der Salze unter solchen
15 Bedingungen wesentlich besser ist.

Während der Verarbeitung der Salze im Rührreaktor und im Rohrreaktor kann durch Heizbänder oder Doppelmantelheizung eine optimale Temperaturführung während des Prozesses eingestellt werden.
20

Das Verfahren kann je nach Bedarf kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

25 Zur Durchführung des Verfahrens können als Metallhalogenid Aluminium-, Gallium-, Indium- oder Thallium-fluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Alkalisalze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cesiumfluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen.

30 Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert, das in der Zeichnung dargestellt ist. Es zeigt Fig. 1 einen Rührreaktor 1 mit Feststoffdosierer 2 und 3, Rohrreaktor 4 und nachgeschalteten Kolonnen oder Säulen 5 und 6.

35 Zur Herstellung von Salzen, entsprechend der Formel (I), und deren Mischungen, können die Rohstoffe dem Reaktor separat über Feststoffdosierer (2) und (3) zugeführt werden. Die Rohstoffe können

auch im gleichen Verhältnis, vorgemischt, über einen Dosierer zugeführt werden. Die Befüllung kann unter Inertgas durchgeführt werden.

5 Der beheizbare Rührreaktor (1) mit Rührwerk enthält flüssige Salzsämelze. Das Volumen dieser Sämelze wird in Abhängigkeit von der erforderlichen Verweilzeit und dem gewünschten Durchsatz bestimmt. Im Rührkessel werden die Materialien bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes und unterhalb der Sublimationstemperatur des jeweiligen Metallhalogenids umgesetzt.

10 Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr oder eine elektrisch gesteuerte Pumpe konstant gehalten. Damit kein fester Rohstoff in den Überlauf gelangt, befindet sich eine Beruhigungszone im Reaktor, die einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die so groß bemessen ist, daß der Feststoff im ausströmenden Gemisch sedimentieren kann. Diese Zone hat keinen Zulauf von der Flüssigkeitsoberfläche und ist hinreichend von der Turbulenz des Rührers abgeschirmt. Alternativ kann eine rotierende Trommel verwendet werden, aus deren Zentrum das Produkt abgezogen wird und deren Zentrifugalkraft den Feststoff abtrennt. Auch ein Hydrozyklon ist für diese Aufgabe geeignet, wenn über eine Pumpe eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit erzeugt wird.

15 Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, wird dem Rührreaktor ein Rohrreaktor (4) nachgeschaltet.

20 In dem Rohrreaktor kann bei höheren Temperaturen als im Rührreaktor gearbeitet werden. Dadurch kann nicht gelöstes Alkalisalz in der Sämelze gelöst und die Ausbeute erhöht werden.

25 Der Rohrreaktor wird vorteilhafterweise vertikal angeordnet. Damit wird die Sedimentation des Feststoffes an der Gefäßwand verhindert. Zudem kann auf Pumpen verzichtet werden, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

30 Durch Kontakt mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit kann die Sämelze verunreinigt sein. Der entstehende Halogenwasserstoff wird über

eine mit dem entsprechenden Metallgranulat gefüllte Säule oder Kolonne (5) geführt. Vorteilhafterweise wird die Säule oder Kolonne von der Schmelze von unten nach oben durchströmt. Der Halogenwasserstoff reagiert mit dem Metall zu DX_3 . Zur weiteren Verarbeitung wird das Metallhalogenid über eine weitere Säule oder Kolonne (6) geleitet. Die mit Alkalisalz MX bestückte Säule oder Kolonne wird ebenfalls von unten nach oben durchströmt. Hierbei wird das Metallhalogenid DX_3 mit dem Alkalisalz MX zum gewünschten Salz MDX_4 umgesetzt.

Die Durchströmung der Säulen oder Kolonnen (5) und (6) von unten nach oben ist nicht zwingend. Sie hat jedoch den Vorteil, daß die durch die Reaktion kleiner werdenden Metall-Partikel D und Metallhalogenid-Partikel DX_3 nicht durch die Strömung auf die Siebplatte gedrückt werden und diese verstopfen. Dennoch ist auf diese Weise eine homogene Durchströmung (Pfropfenströmung) in der Säule gewährleistet. Die homogene Durchströmung ist für die vollständige Umsetzung in der Säule wesentliche Voraussetzung.

Das im folgenden gegebene Beispiel wird zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, ist jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Darstellung von NaAlCl_4

5

10

15

20

25

30

35

Zur Herstellung von 1 kg/h NaAlCl_4 wird einem beheizbaren Rührreaktor über eine Feststoffdosierung 373,8 g/h NaCl und über eine weitere Feststoffdosierung 626,2 g/h AlCl_3 zugeführt. Der Rührreaktor aus Glas mit Propeller-Rührer und ölbeheiztem Doppelmantel enthält ein Volumen flüssiger Salzschnelze bei einer Temperatur, die unterhalb der Sublimationstemperatur des AlCl_3 (180°C) liegt, aber oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes (156°C). Durch intensives Rühren wird ein inniger Kontakt zwischen flüssiger Schmelze und der beheizten Reaktorwand einerseits, sowie dem kalten Rohstoff andererseits hergestellt. Das bewirkt einen guten Wärmeübergang, so daß die mittlere Verweilzeit bei ca. 5 min liegt.

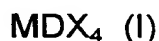
Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr konstant gehalten. Die Verunreinigung der Produkte durch nicht umgesetzte Rohstoffe wird hier durch die Nachschaltung eines Rohrreaktors (4) unterbunden. Durch die Einstellung höherer Temperaturen im Rohrreaktor, hier 200°C , kann nicht gelöstes NaCl in der Schmelze abreagieren. Der vertikal angeordnete Rohrreaktor verhindert die Sedimentation des verbleibenden Feststoffes. Zudem sind keine Pumpen notwendig, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

Die möglicherweise durch Wasser verunreinigte Schmelze kann Halogenwasserstoff bilden. Dieser kann durch zwei nachgeschaltete Säulen, die mit Aluminiumgranulat (5) und mit NaCl (6) befüllt sind, abreagieren. In den von unten nach oben durchströmten Säulen kann zuerst der Halogenwasserstoff mit Aluminium zu AlCl_3 und anschließend in der zweiten Säule mit dem Salz NaCl zum Produkt NaAlCl_4 reagieren.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



10

worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

15

X F, Cl, Br, I

bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone hineinreicht.

20

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrreaktor (4) vertikal angeordnet ist.

25

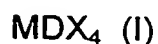
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Rührkessel (1) Feststoffdosiereinheiten (2, 3) zur kontrollierten Zugabe oder Vermischung der Ausgangsmaterialien angeordnet sind

30

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Rohrreaktor (4) eine Aufreinigungseinheit (5, 6) angeordnet ist, bestehend aus einer mit Metallgranulat (D) befüllten Säule oder Kolonne (5) und einer mit Alkalisalz (MX) befüllten Kolonne oder Säule (6).

35

5. Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen der allgemeinen Formel



5 worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

10 X F, Cl, Br, I

15 bedeuten, durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel DX_3 (II) mit einem Alkalisalz der Formel MX (III), dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer Vorrichtung gemäß der Ansprüche 1 bis 5 durchgeführt wird, wobei die Reaktion zuerst in einem Rührreaktor (1) und anschließend in einem Rohrreaktor (4) erfolgt.

20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei verschiedenen Temperaturen im Rührreaktor (1) und Rohrreaktor (4) durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei Temperaturen zwischen 50 und 800°C erfolgt.

25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung kontinuierlich erfolgt.

30 9. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, Batterien, Natriumbatterien und Primärbatterien.

35 10. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Speichermedium in Wärmespeichern und als Wärmeübertragungsmittel.

11. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle und zur galvanischen Beschichtung von Werkstoffen.

5

10

15

20

25

30

35

ZUSAMMENFASSUNG

5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen mittels eines Rührreaktors und eines Rohrreaktors, in denen die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über Säulen oder Kolonnen zur Aufreinigung geleitet werden.

10

15

20

25

30

35

Fig 1

